

02P-10367

(2)

32

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002131905 A**(43) Date of publication of application: **09.05.02**

(51) Int. Cl. **G03F 7/037**
C08K 5/00
C08L 79/08
C08L 83/04
C08L101/12
G03F 7/004
G03F 7/027
H01L 23/29
H01L 23/31

(21) Application number: **2000330707**(22) Date of filing: **30.10.00**(71) Applicant: **HITACHI CHEMICAL DUPONT
MICROSYSTEMS LTD**(72) Inventor: **OBATA RITSUKO
KAWAKAMI SUSUMU
MORISHITA YOSHII
KAJI MAKOTO**

(54) **PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND
PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME,
AND ELECTRONIC COMPONENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition, which can be used widely for a coating material for semiconductor device or the like, an adhesive, a stress relaxation material or the like and capable of forming a pattern by a photolithographic process and in which the elastic modulus is optionally controllable and has small temperature dependency, to provide a pattern forming method capable of forming a

high precision pattern showing excellent stress relaxation, heat resistance, spattering resistance and plating property and to provide a high precision electronic component having elastic modulus having small temperature dependency and showing excellent heat resistant and reliability by having the pattern.

SOLUTION: The photosensitive resin composition contains a polyimide precursor or polybenzoxazole precursor (A) and a particle or liquid (B) showing rubber elasticity and the pattern forming method and the electronic component using the same are provided.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-131905
(P2002-131905A)

(43) 公開日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037	5 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A 4 M 1 0 9
83/04		83/04	
101/12		101/12	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-330707 (P2000-330707)

(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000.10.30)

(71) 出願人 398008295

日立化成デュボンマイクロシステムズ株式
会社

東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号

(72) 発明者 小畑 立子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 川上 晋

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100074631

弁理士 高田 幸彦 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターンの製造法並びに電子部品

(57) 【要約】

【課題】本発明は、半導体装置等のコーティング材、接着剤、応力緩和材料などに広く利用でき、且つフォトリソプロセスにより像形成可能で、弾性率が任意に制御可能であり、かつ弾性率の温度依存性が小さい、感光性樹脂組成物を提供する。また、優れた応力緩和性、耐熱性、耐スパッタ性、メッキ性を示す高精細なパターンが製造可能なパターンの製造法を提供する。さらに、前記のパターンを有することにより、弾性率の温度依存性が少なく、かつ耐熱性に優れ、高精細の、信頼性に優れる電子部品を提供する。

【解決手段】(A) ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体、及び、(B) ゴム弾性を示す粒子又は液状物を含有してなる感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターンの製造法並びに電子部品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体、及び、(B)ゴム弾性を示す粒子又は液状物を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】(B)成分が、シリコンゴムである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】(B)成分が、平均粒径が0.1～50 μ mのゴム弾性を示す粒子である請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】さらに(C)光重合開始剤を含有する請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】さらに(D)光により酸を発生する化合物を含有する請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】さらに(E)少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有する請求項4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】(A)成分の重量平均分子量が1万～20万であり、かつ、その量100重量部に対して、(B)成分が1～20重量部である請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】感光性樹脂組成物が、その組成物を塗布、乾燥及び硬化して得られる硬化膜の23℃における弾性率が0.2～3.0GPaとなり、かつ150℃における弾性率が-65℃における弾性率に対して10～100%の大きさとなるものである請求項1～7の何れかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】請求項1～8の何れかに記載の感光性樹脂組成物を用いて被膜を形成する工程、該被膜に所定のパターンのマスクを介して光を照射する工程、及び、該光照射後の被膜を現像液を用いて現像する工程を含むパターンの製造法。

【請求項10】請求項9記載の製造法により得られるパターンの膜を有してなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の表面コート膜、応力緩和材料等に好適で且つフォトリソプロセスにより像形成可能で、弾性率が任意に制御可能であり、かつ弾性率の温度依存性が小さい、感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いたパターンの製造法並びに電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子部品の小型化薄型化が進み、それらの部品に適用される材料については応力をいかに緩和するかが重要な検討課題となってきた。例えば、電子部品を直接コーティングする材料に対しては、高い応力緩和性が要求される。特に部品全体のサイズは小型化してきているが、それに搭載されるチップは大型化・薄型化してきており、硬化時あるいは硬化後の応力による

ダメージをいっそう受けやすくなっている。こうした背景から樹脂自体の低応力化がより要求されるようになってきた。特に、ICカードの様に同一基板上に複数のベアチップが搭載された製品やリードフレームの樹脂ダムの形成においては、硬化の際のわずかな応力が配線の断線や基板の反り、フレームの歪みの原因となる。

【0003】ICカードの様に同一基板上に複数のベアチップが搭載された製品やリードフレームの樹脂ダムの形成においては、従来エポキシ樹脂が用いられてきたが、この樹脂は硬化時の収縮に伴う応力が大きく、硬化後のヒートサイクル試験や、半田リフロー試験において、配線の断線や、硬化物のクラック発生等が問題となっている。また、リードフレーム上に樹脂ダムを形成する際の歪みに関しては、歪みの発生した個所からモールド樹脂が流出しモールド時の成形不良が問題となっている。これらの問題を解決するために、特開平2-311520号公報にはエポキシ樹脂組成物にシリコンゴム弾性体を添加することで、可とう性を付与し応力を緩和しようとする試みが記載されているが、この試みでは基材に対する密着性が低下したり、樹脂強度が低下するといった問題がある。

【0004】また、CSP(チップサイズパッケージ)においては、ヒートサイクル試験や半田リフロー試験等におけるパッケージの高い信頼性を確保する目的で、シリコンチップと実装基板との熱膨張係数の差を緩和する低弾性な材料からなる応力緩和層や接着層が使用されるようになってきている。CSPの一例である μ BGAにおいては、「TAB」(テープ・オートメテッド・ボンディング)テープからのリードとシリコンチップ上の電極間の接続信頼性を確保すること及びTABテープとシリコンチップを接着する目的で低弾性材料が使用されている。

【0005】さらに、これまで完全に分離していたウエハ・プロセスとパッケージ・プロセスを一体化する技術として、チップサイズと同じ寸法でパッケージをウエハ状態のまま作るウエハ・レベルCSPプロセスが提案され、この技術によって、パッケージの製造コストを低減できるだけでなく、配線長を短くできるためにパッケージにおける信号遅延やノイズを低減でき、動作高速化を達成できるという利点がある。

【0006】このパッケージにおいては、高い信頼性を確保するために、 μ BGAのような従来のCSPと同様に、シリコンチップと実装基板との熱膨張係数の差を緩和する低弾性な材料からなる応力緩和層や接着層を使用することが必要になる。このウエハ・レベルCSPプロセスにおいては、チップにおける電極を外部実装基板に接続するために、再配線層と呼ばれる金属層をスパッタリング法やメッキ法によって応力緩和層上に形成するため、低弾性であるだけでなく、スパッタやメッキに耐性があることが要求されている。しかし、 μ BGAに用い

ている低弾性材料は、低弾性であるが耐熱性が劣るためにスパッタやメッキに対する耐性が低く、そのままウエハ・レベルCSPプロセスに適用することはできない。

【0007】一方、ゴム弾性を有するモノマ成分をエポキシ樹脂に添加することで弾性率を低下させ、応力を緩和しようとする試みもなされている（特公昭61-48544号公報）が、これらの成分を組み合わせることで、樹脂の耐熱性が低下するといった問題点がある。

【0008】一般に高耐熱性の熱可塑性樹脂は、樹脂弾性率が高く機械強度はあるが脆いため、そのまま電子部品に適用した場合、硬化後の基材の反りや熱衝撃試験における樹脂クラックの発生等の不具合が発生する可能性が高い。そこで、特開平1-123824号公報には樹脂中にゴム弾性を有するモノマ成分を共重合する方法が提案されているが、これらの方法は樹脂自体の耐熱性を低下させる原因となり好ましくない。

【0009】また、ウエハ・レベルCSPはリアルチップサイズであるため、実装端子のファンアウト化は不可能であり、半導体の高集積化に伴い、狭ピッチ化を図る必要がでてきた。端子ピッチは0.8mmから0.5mm、そして0.4mmへと狭ピッチ化に対応する高精細なパターン形成が可能な材料が求められる。

【0010】一方、感光性樹脂組成物は、UVインキ、印刷用刷版、近年はレーザーを用いたホログラムなど幅広い産業分野で用いられている。半導体の分野でも微細加工用のポジ型レジストだけでなく、バッファコート膜やパッシベーション膜などの保護膜として、耐熱性高分子を含む感光性樹脂組成物が用いられている。これらの材料として、例えば、感光性ポリイミド、環化ポリブタジエン等をベースポリマとした耐熱感光材料などが提案されており、特に感光性ポリイミドは、その耐熱性が優れていることや不純物の排除が容易であること等の点から特に注目されている。

【0011】感光性ポリイミドには、ポリイミド前駆体に感光基を有する化合物を混合する方法（特開昭54-109828号公報）、ポリイミド前駆体中の官能基と感光基を有する化合物の官能基とを反応させて感光基を付与させる方法（特開昭56-24343号公報、特開昭60-100143号公報等）などが提案されている。

【0012】感光性となる光反応部位には、エチレン性不飽和二重結合として、カルボキシシル基及び／又はアミド基と水素結合を形成可能な基を有する化合物を用いるもの（特開平9-115900号公報等）がある。また、エチレン性不飽和二重結合を有する基を共有結合で導入するもの（特開平11-24257号公報、特開平11-38617号公報等）もある。これらの感光性樹脂組成物には、さらに光感度向上のためにエチレン性不飽和基を有する化合物を別途添加することも多い。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、半導体装置等のコーティング材、接着剤、応力緩和材料などに広く利用でき、且つフォトリソプロセスにより像形成可能で、弾性率が任意に制御可能であり、かつ弾性率の温度依存性が小さい、感光性樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、優れた応力緩和性、耐熱性、耐スパッタ性、メッキ性を示す高精細なパターンが製造可能なパターンの製造法を提供するものである。さらに本発明は、前記のパターンを有することにより、弾性率の温度依存性が少なく、かつ耐熱性に優れ、高精細の、信頼性に優れる電子部品を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のものに関する。

(1) (A) ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体、及び、(B) ゴム弾性を示す粒子又は液状物を含有してなる感光性樹脂組成物。

(2) (B) 成分が、シリコンゴムである前記

(1) の感光性樹脂組成物。

(3) (B) 成分が、平均粒径が0.1～50 μ mのゴム弾性を示す粒子である前記(1)又は(2)の感光性樹脂組成物。

【0015】(4) さらに(C) 光重合開始剤を含有する前記(1)、(2)又は(3)記載の感光性樹脂組成物。

(5) さらに(D) 光により酸を発生する化合物を含有する前記(1)、(2)又は(3)の感光性樹脂組成物。

(6) さらに(E) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有する前記(4)の感光性樹脂組成物。

【0016】(7) (A) 成分の重量平均分子量が1万～20万であり、かつ、その量100重量部に対して、(B) 成分が1～20重量部である前記(1)、

(2) 又は(3)の感光性樹脂組成物。

(8) 感光性樹脂組成物が、その組成物を塗布、乾燥及び硬化して得られる硬化膜の23℃における弾性率が0.2～3.0GPaとなり、かつ150℃における弾性率が-65℃における弾性率に対して10～100%の大きさとなるものである前記(1)～(7)の何れかの感光性樹脂組成物。

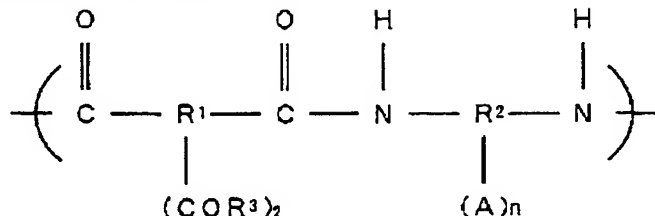
【0017】(9) 前記(1)～(8)の何れかの感光性樹脂組成物を用いて被膜を形成する工程、該被膜に所定のパターンのマスクを介して光を照射する工程、及び、該光照射後の被膜を現像液を用いて現像する工程を含むパターンの製造法。

(10) 前記(9)の製造法により得られるパターンの膜を有してなる電子部品。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)ポリイ

ミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体は、耐熱性に優れる樹脂である。一般に、本発明の感光性樹脂組成物をネガ型とするかポジ型とするかに応じて、その樹脂の構造は異なる。ポリイミド前駆体において、ネガ型の感光性樹脂組成物とする場合は、下記一般式 (I) で



(式中、 R^1 は4価の有機基、 R^2 は2価、3価又は4価の有機基、 R^3 はエチレン性不飽和結合を有する1価の有機基又はOH、Aは酸性を示す1価の基、 n は0、1または2である)

【0020】一般式 (I) で示される繰返し単位において、 R^1 で示される4価の有機基は、一般にジアミンと反応してポリイミド前駆体を形成し得るテトラカルボン酸又はその無水物等の誘導体の残基であり、硬化して得られるポリイミド膜の機械特性耐熱性及び接着性の観点から、炭素数4以上の4価の有機基であることが好ましい。炭素数4以上の4価の有機基の中では、芳香環(ベンゼン環、ナフタレン環等)を含む総炭素数6~30の有機基であることがより好ましい。また、 R^1 に結合する4つの結合手(即ち4つのカルボキシル基の結合部位)は、芳香環のオルト位又はペリ位に存在する2つの結合手を1組として、その2組からなることが好ましい。なお、ポリイミド前駆体の分子中、複数存在する前記繰返し単位において、すべての R^1 は、同じであってもよく異なってもよい。

【0021】一般式 (I) において、 n が1又は2であるものは、塩基性水溶液に対する溶解性に優れる点で好ましい。Aの酸性を示す基としては、スルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、スルフィン酸基($-\text{SO}_2\text{H}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)及びフェノール性水酸基のいずれかとすることが良好な可溶性を示すので好ましく、カルボ

表される繰返し単位を有するものが好ましいものとして挙げられる。

【0019】

【化1】

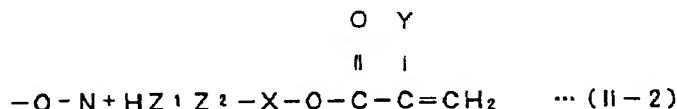
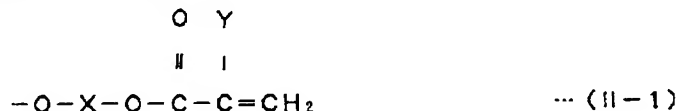
キシル基及びフェノール性水酸基が、ポリイミド前駆体の合成が容易なのでより好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。なお、1分子のポリイミド前駆体中、複数存在する前記繰返し単位において、全てのAは、同じであってもよく異なってもよい。

【0022】また、 n が0である場合において、塩基性水溶液に対する溶解性を付与するためには、前記一般式 (I) の繰返し単位において、 R^3 がOH(即ちカルボキシル基であること)である繰返し単位を有することが好ましい。

【0023】一般式 (I) において、 R^2 は、一般にテトラカルボン酸又はその誘導体と反応してポリイミド前駆体を形成できるジアミンの残基であり、硬化して得られるポリイミド膜の機械特性、耐熱性及び接着性の観点から、芳香族環を含む有機基であることが好ましく、硬化して得られるポリイミド膜の機械特性、耐熱性及び接着性の観点から、芳香族環を含む総炭素数6~30の有機基であることがより好ましい。なお、ポリイミド前駆体分子中、複数存在する前記繰返し単位において、全ての R^2 は、同じであってもよく異なってもよい。

【0024】前記一般式 (I) において、 R^3 で示されるエチレン性不飽和結合を有する基としては、下記一般式 (II-1) 又は (II-2)

【化2】



(式中、Xは炭素原子数1~20の二価の炭化水素基、Yは水素原子又はメチル基、 Z^1 及び Z^2 は独立に水素原子又は炭素原子数1~20の一価の炭化水素基である)で表される有機基であることより高感度の感光性を付与

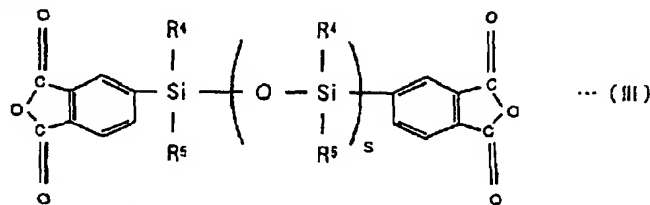
できる。

【0025】前記一般式 (II-1) 又は (II-2) のうち、一般式 (II-2) で示される構造は、イオン結合を介してエチレン性不飽和結合が導入された構造である。

この構造は、アクリル酸又はメタクリル酸のアミノ基を有する誘導体（アミノ基を有するアクリレート又はメタクリレート化合物をいう）を、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるポリアミド酸に、単に混合することによって得ることができる。

【0026】アミノ基を有するアクリレート又はメタクリレート化合物としては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピルアクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。その他、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド等を用いてもイオン結合を介してエチレン性不飽和結合が導入された構造を得ることができる。

【0027】前記一般式(II-1)又は(II-2)のうち、一般式(II-1)で示される構造は、ポリイミド前駆体において、エステル結合を介して炭素炭素不飽和と二重結合を導入した構造である。この構造は、例えば、テトラカルボン酸二無水物と(II-1)で示される構造を有する不飽和アルコール化合物を混合して反応させ、テトラカルボン酸のハーフエステルを製造した後、塩化チオニルにより酸クロリド化し、ついで、ジアミンと反応させる方法や、前記テトラカルボン酸ハーフエステルをカルボジイミド類を縮合剤としてジアミンと反応させる酸クロライド法、カルボジイミド縮合剤を用いる方法、イソイミド法等により合成することができる。



(式中、R⁴及びR⁵は、各々独立に炭素原子数1~10の一価の炭化水素基を示し、sは1~100の整数である)で表されるテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0030】また、一般式(I)においてnが1又は2の構造を与えるジアミンとしては、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシピリジン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロ

【0028】前記不飽和アルコール化合物としては、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアルキル鎖の炭素数が1~20のヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートが好ましいものとして用いられる。

【0029】本発明で使用される前記テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、オキシジフタル酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、スルホンジフタル酸、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス{4'-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス{4'-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン、下記一般式(III)

【化3】

ロパン、2, 4-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノ安息香酸、3-カルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3-カルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3-カルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-カルボキシ-

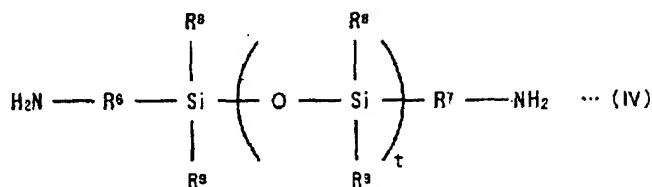
4-アミノフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0031】一般式(I)で示される繰返し単位において、nが0の構造を与えるジアミンとしては、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメチチレン、1,

5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス-[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0032】その他、ジアミンとしては接着性向上のために、下記一般式(IV)

【化4】

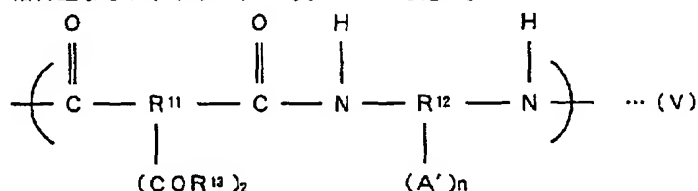


(式中、R⁶及びR⁷は独立に炭素原子数1~20の二価の炭化水素基を示し、R⁸及びR⁹は個々に独立に炭素原子数1~10の一価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、tは1~100の整数である)で表されるジアミノポリシロキサンを使用することもできる。R⁶及びR⁷としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、それらの結合基などが挙げられ、R⁸及

びR⁹としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基などが挙げられる。これらを用いる場合、全アミン成分に対して、1~30モル%用いることが好ましい。

【0033】ポリイミド前駆体を用いたポジ型の感光性樹脂組成物を製造する場合、ポリイミド前駆体としては、下記一般式(V)

【化5】



(式中、R¹¹は4価の有機基、R¹²は2価、3価又は4価の有機基、R¹³は炭素原子数1~10の炭化水素基又は水素原子、A'は酸性を示す1価の基、nは0、1または2である)で示される繰返し単位を有するものなどが使用できる。なお、R¹¹は一般式(I)におけるR¹と同じ意味であり、R¹²は一般式(I)におけるR²と同じ意味である。

【0034】一般式(V)においては、R¹³が炭素原子数1~10の炭化水素基であり、AがOHであり、nが1又は2であるものが好ましいものとしてあげられる。このポリイミド前駆体は、R¹³を与える化合物としてアルキルアルコールを使用し、前記一般式(I)で示されるポリイミド前駆体の製造法に準じて製造することができる。

【0035】ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、一般にジカルボン酸とジヒドロキシジアミンを原料として得られるヒドロキシポリアミドが挙げられる。この樹脂は、フェノール性水酸基を有するので塩基性水溶液に対する可溶性を示し、そのままポジ型の感光性樹脂組成物の樹脂成分として用いることができる。また、ネガ型の感光性樹脂組成物とする際には、例えば公知の、前記ヒドロキシポリアミドのフェノール性水酸基とエチレン性不飽和基を有する化合物をさらに反応させた構造を有するポリベンゾオキサゾール前駆体を使用することができる。

【0036】前記ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリレンジ安息香酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン

酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-ブロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中で耐熱性等の点で芳香族系ジカルボン酸が好ましい。

【0037】前記ジヒドロキシジアミンとしては、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等の芳香族系ジアミンが挙げられる。

【0038】前記ポリベンゾオキサゾール前駆体の合成法としては、例えば、ジカルボン酸ジハライド(クロライド、ブロマイド等)と、ジヒドロキシジアミンとを反応させる方法が挙げられる。この場合、反応は脱ハロ酸触媒の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。ジカルボン酸ジハライドとしては、ジカルボン酸ジクロリドが好ましい。ジカルボン酸ジクロリドは、ジカルボン酸と塩化チオニルを反応させて得ることができる。

【0039】本発明において、前記ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体(A)の分子量は、機械強度及び現像性の点から、重量平均分子量で1万~20万が好ましく、2万~8万がより好ましい。なお、前記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算して得ることができる。

【0040】つぎに(B)成分について説明する。本発明における(B)ゴム弾性を有する粒子又は液状物は、特に制限はなく、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ブタジエンゴム等の弾性体の粒子又は液状物が挙げられる。なかでもシリコンゴムを主成分とするゴム弾性を有する粒子が好ましい。

【0041】ゴム弾性を有する粒子は、平均粒径が0.1~50 μ mであるものが好ましく、0.5~30 μ mであることがより好ましく、形状は球状又は不定形であるものが好ましい。平均粒径は、電顕法、パーティクルアナライザー法等により測定できる。平均粒径が0.1

μ m未満では粒子間の凝集が起き、充分な分散ができず、解像性が低下する傾向があり、また、50 μ mを超えると、塗膜の表面が荒れ、均一な塗膜を得ることができにくくなる。

【0042】本発明で使用されるゴム弾性を有する粒子の表面は、ゴム弾性体そのもののほか、樹脂コーティングされたものや、エポキシ基、アミノ基、アクリル基、フェニル基等の官能基で化学的に修飾されたものを好ましいものとして用いることができる。これらのゴム弾性を有する粒子を、感光性樹脂組成物に添加することによって、樹脂の耐熱性及び密着性を損なうことなく、弾性率を制御することが可能となる。

【0043】ゴム弾性を有する粒子としては、市販品を用いることができ、例えば、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)からトレフィルE-601、トレフィルE-600等の商品名、信越化学工業(株)からシリコンゴムパウダーKMP594、KMP598等、シリコン複合パウダーKMP600、KMP605等の商品名で市販されている球状のシリコンゴムが好ましい。この中で、トレフィルE-601は表面がエポキシ基で修飾されたものである。シリコン複合パウダーKMP600シリーズはシリコンゴムパウダーの表面をシリコンレジン硬化物で被覆した複合パウダーである。

【0044】ゴム弾性を有する液状物としては、各種シリコンオイルが好ましく、特に反応性有機基を両末端や片末端に持ったシリコンオイルを用いることが好ましい。このようなシリコンオイルは、例えば信越化学工業(株)から、カルビノールタイプのX-22160AS、アミノアルキルタイプのX-22-161A、エポキシタイプのX-22-163A、メタクリルタイプのX-22-164A等の商品名で、また、東芝GEシリコン(株)から、アミノ変性系のTSF4700、カルボキシル変性タイプのTSF4770、エポキシ変性タイプのYF3965の商品名で市販されている。

【0045】(B)成分の使用量は、(A)成分100重量部に対して、10~700重量部使用することが好ましく、20~200重量部使用することがより好ましい。この使用量が10重量部未満では、フィルムの弾性率が高くなり、応力緩和能力が損なわれる傾向があり、700重量部を超えると、フィルムの機械的特性に劣る傾向がある。

【0046】本発明の感光性樹脂組成物をネガ型の感光性樹脂組成物とする際には、一般に、さらに(C)光重合開始剤を含む。この光重合開始剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-tert-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサント

ン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ベンジル、ジフェニルジスルフィド、フェナンスレンキノン、2-イソプロピルチオキサントン、リボフラビントラプチレート、2, 6-ビス(p-ジエチルアミノベンザル)-4-メチル-4-アザシクロヘキサノン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-フェニルジエタノールアミン、2-(o-エトキシカルボニル)オキシイミノ-1, 3-ジフェニルプロパンジオン、1-フェニル-2-(o-エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、3, 3, 4, 4-テトラ(ヒドロキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス-[2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル]チタン、ヘキサアリアルビミダゾール化合物等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0047】(C)光重合開始剤の含有量は、(A)成分100重量部に対して、0.1~1.5重量部とすることが好ましく、0.5~1.0重量部とすることがより好ましい。この使用量が、0.1重量部未満では、光感度が劣る傾向があり、1.5重量部を超えると、フィルムの機械特性が劣る傾向がある。

【0048】さらに光重合開始剤とともに、アミンなどの水素供与体を加えることにより、さらに高感度化することが可能となる。水素供与体として特に好ましい化合物としては、アリアルグリシン系の化合物及びメルカプト化合物が挙げられる。

【0049】アリアルグリシン系化合物としては、N-フェニルグリシン(NPG)、N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-(p-ブロモフェニル)グリシン、N-(p-シアノフェニル)グリシン、N-(p-メチルフェニル)グリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(p-ブロモフェニル)-N-メチルグリシン、N-(p-クロロフェニル)-N-エチルグリシン等が挙げられる。これらの化合物の含有量は、(A)成分100重量部に対して、0.1~1.0重量部とすることが好ましく、0.5~6重量部とすることがより好ましい。

【0050】またメルカプト化合物としては、メルカプトベンゾキサゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、2, 5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、5-メチル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール等が挙げられる。これらの化合物の含有量は、(A)成分100重量部に対して、0.1~1.0重量部とすることが好まし

く、0.5~6重量部とすることがより好ましい。

【0051】本発明の感光性樹脂前駆体組成物をネガ型とする場合、さらに必要に応じて増感剤を含有することができる。増感剤としては、例えば7-N, N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-N, N-ジエチルアミノ)クマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-N, N-ジメトキシ)クマリン、3-チエニルカルボニル-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3-ベンズイルクマリン、3-ベンズイル-7-N, N-メトキシクマリン、3-(4'-メトキシベンズイル)クマリン、3, 3'-カルボニルビス-5, 7-(ジメトキシ)クマリン、ベンザルアセトフェノン、4'-N, N-ジメチルアミノベンザルアセトフェノン、4'-アセトアミノベンザル-4-メトキシアセトフェノン、ジメチルアミノベンゾフェノン、ジエチルアミノベンゾフェノン(EAB)、4, 4'-ビス(N-エチル, N-メチル)アミノベンゾフェノン(MEAB)等が挙げられる。これらの含有量は(A)成分100重量部に対して0.01~2重量部とすることが好ましく、0.05~1.5重量部とすることがより好ましい。

【0052】本発明の感光性樹脂組成物をポジ型とする場合、(A)成分及び(B)成分と共に、一般に(D)光により酸を発生する化合物を用いることが好ましい。

(D)成分は、露光により酸を発生させ、光の照射部の塩基性水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。(D)成分としては、例えば、o-キノンジアジド化合物、アリアルジアゾニウム塩、ジアリアルヨードニウム塩、トリアリアルスルホニウム塩などが挙げられ、特に制限はないが、o-キノンジアジド化合物が感度が高く好ましいものとして挙げられる。

【0053】o-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などを脱塩酸性触媒の存在下で縮合反応させることで得られる。o-キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニルクロリドが使用できる。

【0054】前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノ-、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b, 5, 9b, 10-テトラヒドロ-1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシー-5,

10-ジメチルインデノ〔2, 1-a〕インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが挙げられる。

【0055】前記アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

【0056】前記o-キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物又はアミノ化合物は、o-キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5~1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸触媒とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は0.95/1~1/0.95の範囲とされる。好ましい反応温度は0~40℃、好ましい反応時間は1~10時間とされる。

【0057】反応溶媒としては、例えばジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸触媒としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどが挙げられる。(D)成分は現像後の膜厚及び感度の点から(A)成分100重量部に対して、好ましくは0.5~100重量部、より好ましくは1~20重量部用いられる。

【0058】本発明の感光性樹脂組成物をネガ型とする場合、さらに(E)少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する化合物を用いることが好ましい。この化合物の具体例としては、多価アルコールと α , β -不飽和カルボン酸とを縮合して得られる、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート(ジアクリレート又はジメタクリレートの意味、以下同じ)、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートEO(エチレンオキサイド)付加物、トリメチロールプロパントリアクリレートPO(プロピレンオキサイド)付加物、1, 2-プロピレングリコールジ

(メタ)アクリレート、ジ(1, 2-プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、トリ(1, 2-プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、テトラ(1, 2-プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等)、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1, 3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0059】(E)成分の使用量は、(A)成分100重量部に対して、5~50重量部使用することが好ましく、10~40重量部使用することがより好ましい。この使用量が5重量部未満では、感度、解像性が劣る傾向があり、50重量部を超えると、フィルムの機械的特性に劣る傾向がある。本発明の感光性樹脂組成物は、さらに有機溶剤を含むことが好ましい。また、さらに他の添加物、例えば、可塑剤、接着促進剤等を含有してもよい。

【0060】本発明の感光性樹脂組成物は、上記各成分を混合することにより得ることができる。本発明の感光性樹脂組成物は、一般に、その組成物を塗布、乾燥及び硬化して得られる硬化膜の23℃における弾性率が0.2~3.0GPaの範囲で任意に制御が可能である。硬化膜の23℃における弾性率が0.2~2.5GPaの範囲であることがより好ましく、0.2~2.1GPaの範囲であることがさらに好ましい。そして本発明の感光性樹脂組成物は、前記硬化膜の、150℃における弾性率が、-65℃における弾性率の10~100%の大きさであることが好ましい。さらに、-65℃における弾性率及び150℃における弾性率も0.2~3.0GPaの範囲であることが好ましい。

【0061】なお、弾性率を測定する前記硬化膜は、例えば、本発明の感光性樹脂組成物をシリコンウエハ上にスピンコートし、これを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱することにより得られる。また、弾性率はこの膜をふっ酸処理によりウエハから剥がして、適当な長さに切断し、テンシロン、動的粘弾性測定装置などで測定する

ことができる。

【0062】本発明の感光性樹脂組成物から得られる樹脂硬化膜は、ポリイミド又はポリベンゾオキサゾールであるため、優れた耐熱性を有し、半導体装置を作成する場合に用いるスパッタリング、メッキレジスト形成、電気メッキ、無電解メッキ、レジストはく離、薄膜金属エッチング、溶剤処理、はんだボール搭載等といったプロセスに対して優れた耐性を有する。

【0063】本発明のパターン製造法は、上記感光性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィ技術により該組成物の硬化物からなるポリイミド膜又はポリベンゾオキサゾール膜を形成する方法である。本発明のパターン製造法では、まず、支持基板表面に本発明の感光性樹脂組成物を用いて被膜が形成される。なお、本発明のパターン製造法では、被膜又は加熱硬化後の樹脂被膜と支持基板との接着性を向上させるため、あらかじめ支持基板表面を接着助剤で処理しておいてもよい。

【0064】感光性樹脂組成物の塗布方法は、特に制限はなく、スピナを用いた回転塗布、浸漬、噴霧印刷、スクリーン印刷、ディスペンス塗布法、ポットティング法、カーテンコート法などの手段を用いることができる。塗布後乾燥して被膜が形成される。被膜の膜厚は、塗布条件や、感光性樹脂組成物の固形分濃度等によって調節できる。また、あらかじめ支持体上に形成した被膜を支持体から剥離してシートを形成しておき、このシートを上記支持基板の表面に貼り付けることにより、上述の被膜を形成してもよい。

【0065】つぎに、この被膜に、所定のパターンのフォトリソマスクを介して光を照射した後、有機溶媒又は塩基性水溶液により未露光部を溶解除去して、所望のレリーフパターンを得る。露光光源には特に制限はないが、通常配線板製造で用いられる全波長一括露光機、半導体製造に用いられるコンタクト露光機、i線ステッパ、g線ステッパ等が挙げられる。

【0066】現像工程は、通常のポジ型フォトリソ現像装置を用いて行ってもよい。現像に用いる溶液としては、有機溶媒を用いることもできるが、耐環境性等の面から、塩基性水溶液が好ましいものとして挙げられる。

【0067】前記有機溶媒としては、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、これらの混合溶液などが挙げられる。前記塩基性水溶液は、通常、塩基性化合物を水に溶解した溶液である。塩基性化合物の濃度は、通常0.1〜50重量%とするが、支持基板等への影響などから好ましく、0.1〜30重量%とすることがより好ましい。なお、ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体の溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメ

チルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒をさらに含有していてもよい。上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムイオンの、水酸化物又は炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられる。

【0068】得られたレリーフパターンは、150℃から450℃までの範囲から選ばれた温度で加熱処理することにより、樹脂が閉環してポリイミド又はポリベンゾオキサゾールからなる高解像度の樹脂パターンとなる。このパターンは、耐熱性が高く、ウエハ応力等の機械特性に優れる。

【0069】本発明の感光性樹脂組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、CSP（チップスケールパッケージ）の応力緩和層等の形成に使用することができる。本発明の半導体装置は、前記組成物を用いて形成されるパターンの膜を有すること以外には特に制限されず、様々な構造をとることができる。

【0070】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

合成例1 ポリイミド前駆体1の合成

(1) 酸クロライドの合成

200mlの四つ口フラスコに、オキシジフタリックテトラカルボン酸二無水物(ODPA)9.31g(0.03mol)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)7.809g(0.06mol)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)0.137g、t-ブチルカテコール0.03g、ジメチルアセトアミド(DMAC)40gを入れ60℃で攪拌すると、2時間で透明な溶液になった。この溶液を室温でその後7時間攪拌した後、フラスコを氷で冷却し、塩化チオニル7.852g(0.066mol)を10分で滴下した。その後室温で1時間攪拌し、酸クロライドを含む溶液を得た。

【0071】(2) ポリイミド前駆体(ポリアミド酸エステル)の合成

別の200mlの四つ口フラスコに、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル6.36g(0.03mol)、ピリジン5.22g(0.066mol)、t-ブチルカテコール0.03g、ジメチルアセトアミド(DMAC)40gを入れフラスコを氷で冷却し攪拌しながら(10℃以下を保って)、上記で得た酸クロライド溶液を1時間でゆっくりと滴下した。その後室温で1時間攪拌し、1リットルの水へ投入して、析出したポリマを濾取して水で2度洗い、真空乾燥したところ、ポリアミド酸エステルが22g得られた。このポリアミド酸エステルの重量平均分子量をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したところ、ポリスチレン換算で28,000であった。

【0072】合成例2 ポリイミド前駆体2の合成

200mlの四つ口フラスコに、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル6.36g (0.03モル)をN-メチルピロリドン (NMP) / ジエチルケトン混合溶媒 (8:2) に溶解し、次にオキシジフタリックテトラカルボン酸二無水物 (ODPA) 9.31g (0.03モル) を仕込み、室温で6時間攪拌した。その後、70℃で7時間加熱し、148ボイズのポリアミド酸を合成した。

【0073】実施例1~2、比較例1~2

(1) 感光性ワニスの調製

前記合成例で得られたポリイミド前駆体1及び2を用い、表1に示す光橋架け剤及び感光剤を配合した後、3μm孔のフィルタを用いて加圧濾過して、溶液状の感光性ワニス1及び2を得た。

【0074】

【表1】

表 1

(単位は重量部)

	ワニス1	ワニス2
ポリイミド前駆体1	10	—
ポリイミド前駆体2 (溶液)	—	30
テトラエチレングリコールジメタクリレート	2	—
3-ジメチルアミノプロピルメタクリレート	—	5
PDO	0.6	—
EMK	0.08	—
N-フェニルグリシン	0.2	—
Ti	—	0.08
DETC	—	0.008

PDO: 1-フェニル-1, 2-アロパンジオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム

EMK: 4, 4'-ビス (N-エチル, N-エチル) アミノベンゾフェノン、

Ti: ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (1H-ピル-イル) フェニル] チタニ

ウム

DETC: 7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリン

【0075】(2) 前記(1)で得られた感光性ワニスに、表2に示すフィラーを混合し三本ロールで混練し、感光性ポリイミド前駆体組成物を得た。

【表2】

(単位は重量部)

感光性ポリイミド前駆体組成物	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
ワニス1	100 (固形分)	—	—	—	—
ワニス2	—	100 (固形分)	100 (固形分)	100 (固形分)	100 (固形分)
シリコーンゴムフィラー1	30	30	—	—	—
シリコーンゴムフィラー2	—	—	30	—	—
シリコーンレジンフィラー1	—	—	—	—	30

シリコーンゴムフィラー1: 東レシリコーン (株) 製
トレフィルE601 (粒度分布計で測定した平均粒径2

μm、形状 球状)

シリコーンゴムフィラー2: 信越化学工業 (株) 製 X

-52-1139R (粒度分布計で測定した平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、形状 球状)

シリコンレジンフィラー1 (非ゴム弾性粒子): GE 東芝シリコン (株) 製 トスパール105 (粒度分布計で測定した平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、形状 球状)

【0076】(3) パターンの形成

前記(2)で調製した各実施例及び比較例の感光性ポリイミド前駆体組成物を、シリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上 90°C で200秒加熱して $20\mu\text{m}$ 厚の塗膜を得た。この塗膜をこの塗膜をi線ステッパにより $100(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ステップで $100\sim 900(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ で露光を行った。その際マスクパターンには、解像性評価のための開口パターンを用いて評価した。その後〔 γ -ピロラクトン/n-酢酸ブチル=

7/3 (重量比)] でバドル現像を行い、さらに酢酸プロピレングリコールメチルエーテルでリンスした。それぞれ $60\mu\text{m}$ のライン/スペースのパターンを形成できた。

【0077】(4) 硬化膜物性

実施例1~3及び比較例1~2の感光性ポリイミド前駆体組成物を、シリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレート上 90°C で200秒加熱して $20\mu\text{m}$ 厚の塗膜を得た。窒素雰囲気下で、 100°C で30分間、 200°C で30分間、 350°C で60分間加熱した。得られた硬化膜の膜物性を表3に示した。

【0078】

【表3】

表 3

(単位は重量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
23℃の弾性率 (GPa)	1.22	1.71	1.72	3.40	2.73
-65℃の弾性率 (GPa)	1.55	2.01	2.03	3.70	3.02
150℃の弾性率 (GPa)	0.83	1.23	1.24	2.98	2.29
150℃の弾性率 / -65℃の弾性率 (%)	53.5%	61.2%	61.1%	80.5%	75.6%
T _g (℃)	303	302	308	295	304

【0079】*弾性率は、膜厚 $50\mu\text{m}$ の硬化膜を、各感光性樹脂組成物をシリコンウエハ上にスピンコートし、これを窒素雰囲気下 350°C で1時間加熱することにより作成し、この膜をふっ酸処理によりウエハから剥がし次の条件で、テンシロンひっぱり試験器 (23°C の弾性率) 又は動的粘弾性測定装置 (粘弾性アナライザー) (-65°C 及び 150°C の弾性率) で測定した。

【0080】・ 23°C での弾性率測定条件

テンシロンひっぱり試験器 (オリエンテック社製、ULT-5T)

試験温度 (23°C)、ひっぱり速度: $5\text{mm}/\text{分}$

サンプル $10\times 60\text{mm}$ (チャック間距離: 20mm)

・ -65°C 及び 150°C での弾性率測定条件

動的粘弾性測定装置粘弾性アナライザー (レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製、RSA-II) で測定した動的粘弾性スペクトルより

試験温度 ($-150^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$)、振動数: 10Hz 、昇温速度: $5^\circ\text{C}/\text{分}$

サンプル $10\times 50\text{mm}$ (チャック間距離: 22.6mm)

【0081】表3から、実施例のシリコンゴムフィラーを混練した感光性ポリイミド前駆体組成物は、比較例1のフィラーを混練していない感光性ポリイミド前駆体組成物、比較例2のシリコンレジンフィラー (ゴム弾性を示さないもの) を混練した感光性ポリイミド前駆体組成物に比べて、T_gを低下させることなく、弾性率を低下することが分かる。

【0082】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、フォトリソプロセスにより良好な像形成可能で、耐熱性を損なうことなく弾性率が任意に制御可能な樹脂膜を得ることができる。また本発明のパターンの製造法によれば、弾性率の温度依存性が小さく、優れた応力緩和性、耐熱性、耐スパッタ性、メッキ性を示す高精細なパターンが製造可能である。また本発明の電子部品は、弾性率が任意に制御可能であり高精細でかつ耐熱性に優れた、前記パターンを有することにより、信頼性に優れるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

識別記号

F I

キーワード(参考)

G 0 3 F 7/004

5 0 1

G 0 3 F 7/004

5 0 1

7/027

7/027

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

D

23/31

(72)発明者 森下 芳伊

Fターム(参考) 2H025 AA10 AB16 AB17 AC01 AD01

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

AD03 BC31 BE00 BE01 BE07

成工業株式会社総合研究所内

CA00 CB25 CB26 CB55 CB58

(72)発明者 鍛冶 誠

CC08 CC20 FA17

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

4J002 CM041 CP032 EA038 EB007

成工業株式会社総合研究所内

ED016 EE036 EE046 EE056

EH078 EK056 EN026 EN036

EN116 EP018 EQ017 EQ037

EU006 EU028 EU048 EU096

EU116 EU236 EV046 EV297

EV306 FD146 FD207 GP03

4M109 AA01 AA02 EA15 EE02

:ON TEXCO

:ON LA 113

:ON LA 113

.AN 312 312 312 312 312

0312 312 312

23003 312 312 312 312

0311-312 (312) .11

DOCKET NO: MUH-12749

SERIAL NO: _____

APPLICANT: H. Diepers et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100